

001426606

WPI Acc No: 1975-76341W/ 197546

Antistatic agents for plastic mouldings and films - comprise methacrylate copolymers

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM KK (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 50045055	A	19750422				197546 B
JP 78015747	B	19780526				197825

Priority Applications (No Type Date): JP 7395759 A 19730828

Abstract (Basic): JP 50045055 A

Plastic mouldings or films are immersed in or coated with solns. of copolymers derived from $\text{CH}_2:\text{CMeCO}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}+\text{RR}_1\text{R}_2\text{X}-$ (where R, R₁, R₂ = 1-4 C alkyl; X = halogen or ClO₄), and vinyl cpds. are heated to improve the antistatic props. of the mouldings or films. In an example, glass fibre-reinforced polypropylene plate having surface resistivity 2×10^{17} was immersed 1 sec. in a 5% solids soln. of 2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl trimethyl-ammonium chloride-methyl methacrylate copolymer (I) in MeOH and heated 30 mins. in air at 150 degrees C. The plate had surface resistivities 3×10^{11} , 8×10^{11} , and 2×10^{12} after 0, 2 and 100 hrs. of washing in H₂O, compared with 5×10^{11} and 5×10^{16} after 0 and 2 hr. of washing for a similar plate warmed 30 mins. at 50 degrees after coating with (I).



特 許 願 (2)

昭和48年 5月28日

特許庁長官 齋藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

マイケイブツ タイデンボウシホウ
プラスチック成形物の帯電防止法

2. 発明者

オオタラ エンゾ
住 所 広島県大竹市御園一丁目2番6号

トナ ラ ノ ム フ オ
氏 名 堀 和 目 隆 男

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区豊島三丁目2番5号

名 称 (586) 三井石油化学工業株式会社

代表者 島 居 保 治

4. 代理人

住 所 東京都千代田区豊島三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

氏 名 (7049) 山 口 和

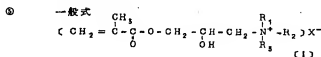
電話 東京580-2019

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック成形物の帯電防止法

2. 特許請求の範囲



(式中 R_1 、 R_2 および R_3 は炭素原子数1ないし4のアルキル基、 X はハロゲン原子または O^-R_4 を表わす。) で示される化合物、ビニル化合物、

- ② 重合開始剤および溶媒からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法。

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-45055

③公開日 昭50.(1975) 4. 22

②特願昭 48-95759

②出願日 昭48.(1973) 8. 28

審査請求 未請求

(全6頁)

庁内整理番号

6845 47

6464 47

⑤日本分類

250k111.5

48 D951

⑥Int. Cl?

B05D 5/12

B05D 7/02

B05D 7/24

D06M 15/32

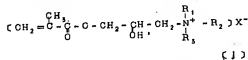
3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチック成形物の永続的帯電防止法に関する。

本発明においてプラスチック成形物とはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂あるいは安定剤、充填剤、顔料などの添加剤を配合してなる前記熱可塑性樹脂組成物からなる成形物をいう。本発明はポリアミド、ポリアクリル系樹脂あるいはその組成物からなる成形物やガラス繊維入りポリオレフィンの成形物への適用においてすぐれている。一般にプラスチック成形物は静電気の発生が著しく、そのために成形物表面に塵埃が付着し、商品価値が低下する。それを防止するためプラスチックに帯電防止剤を練り込んだ後成形したり、成形物の表面に帯電防止剤を塗布したり、成形物を帯電防止剤を含む溶液中に浸漬したりする方法が一般に行われている。しかし練り込み法では帯電防

止効果の発現に長時間を要し、場合によつてはさらにプラスチックの機械的特性などに悪影響を及ぼす欠点がある。一方、塗布法や浸漬法では、帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性に劣ることが大きな欠点であつた。

- ① 本発明は帯電防止効果のある複配一般式(1)で示される化合物とビニル化合物との共重合を行ない、帯電防止効果を有する水に不溶な重合体を得、これをプラスチック成形物の表面に付着させ、プラスチック成形物の帯電防止効果を永続的に維持しようとするものであり、一般式



- (式中 R_1 、 R_2 および R_3 は炭素原子数1ないし4のアルキル基、 X はハロゲン原子または OSO_3 を表す。) で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成

る化合物との共重合性、得られた重合体の水溶性の点から推定される。特に好ましいのはメタクリル酸メチル、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどである。ビニル化合物の使用量は半量ないし90重量部であるのが好ましい。

- ② 本発明に使用される重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、過酸化ワウリル、過三ブチルペルオキシドなどの過酸化化合物や、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸ナトリウムとヒドロサルファイト、サルファイトまたはチオサルファイトを共用するいわゆる酸化還元触媒などが用いられる。重合開始剤は0.01ないし1.0重量部使用されるのが一般的である。

- ③ 本発明に使用される溶媒はメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコールであるのが一般式(1)で示される化合物およびビニル化合物を可溶にするので好ましい。一般的にはメタノールまたはエタノールが用いられる。溶媒の使用量は100ないし100,000重量

部を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法である。

本発明において使用される一般式(1)で示される化合物としては R_1 、 R_2 および R_3 がメチル基またはエチル基、 X が硫酸の場合が代表的である。

重合体溶液の割合に使用する一般式(1)で示される化合物は10ないし50重量部の割合であるのが好ましい。10重量部未満の場合は帯電防止効果が十分でなく、50重量部を越える場合は、重合体中の一般式(1)で示される化合物単位の含有量がふえ、水溶性になるので帯電防止効果の永続性が著しく劣る。

本発明に使用されるビニル化合物として、アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステルなどのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどが、一般式(1)で示され

部が適当であり、100重量部より少ないと重合体溶液の粘度が大きくなり粘稠性が増すためプラスチック成形物への均一な付着が困難となるため適当ではなく、100,000重量部より多いと、プラスチック成形物への有効な帯電防止重合体の付着量が少なく、帯電防止効果が十分でない。

一般式(1)で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を前述の割合で混合後、加熱すると、一般式(1)で示される化合物とビニル化合物とが容易に共重合を開始するが、60℃ないし80℃の温度で1時間ないし24時間加熱して得られる重合体が、プラスチック成形物の表面に付着した場合の耐水洗性においてすぐれている。

前記重合体をプラスチック成形物に付着する方法としては、浸漬あるいはスプレーなどによる塗布のように通常実施されている方法を実施した後、加熱する方法が採用できる。この加熱は60℃ないし160℃で10分間ないし24時間

ーブから取り出したフィルムについて第2表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第2表に示した。

第2表

	比較例4	比較例5	実施例3	実施例4
加熱温度	50℃		60℃	
加熱時間	30分間	24時間	30分間	24時間
0時間	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
水洗2時間	$2 \times 10^{12} \Omega$	$4 \times 10^{12} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$
50時間	$8 \times 10^{12} \Omega$	$6 \times 10^{12} \Omega$	$2 \times 10^{12} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$
100時間	—	—	$6 \times 10^{12} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$

- ⑤ この場合表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

実施例5

市販の低圧法ポリエチレン、ポリプロピレンを260℃で射出成形した板(表面抵抗 $1 \times 10^{17} \Omega$ 以上)、市販の硬質ポリ塩化ビニル板(表面抵抗 $5 \times 10^{14} \Omega$)

- ⑤

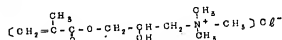
および6-ナイロンフィルム(表面抵抗 $5 \times 10^{13} \Omega$)を実施例1~2と同一の重合体溶液に浸漬した後、第3表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第3表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第3表に示した。

第3表

重合体	温度	時間	表面抵抗
6-ナイロン	150℃	5時間	$1 \times 10^{11} \Omega$
ポリ塩化ビニル	100℃	10時間	$1 \times 10^{11} \Omega$
ポリプロピレン	120℃	20時間	$2 \times 10^{11} \Omega$
ポリエチレン	120℃	20時間	$3 \times 10^{11} \Omega$
重合体	温度	時間	表面抵抗
実施例3	50℃	30分間	$5 \times 10^{11} \Omega$
比較例4	50℃	30分間	$7 \times 10^{11} \Omega$
比較例5	50℃	24時間	$8 \times 10^{11} \Omega$
実施例4	60℃	30分間	$5 \times 10^{11} \Omega$
実施例5	60℃	24時間	$3 \times 10^{11} \Omega$

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。6-ナイロンフィルムに対しては特に耐水洗性がすぐれていることがわかる。

実施例6~7、比較例6



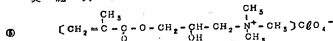
が40g、ステレン60g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール150gからなる溶液を65℃で11時間加熱して得られる重合体溶液(キヤノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は670センチポイズであった。)にさらにメタノールを加えて、5%メタノール溶液にした後、すでに成形された市販のポリエチレンテレフタレートフィルムを浸漬し、エアーオーブで第4表に示す温度および時間だけ加熱した。このフィルムについて第4表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第4表に示した。

第 4 表

	比較例 6	実施例 6	実施例 7
加熱温度	50°C	120°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	1時間
水洗時間	0時間	2×10 ¹¹ n	1×10 ¹¹ n
水洗2	3×10 ¹²	2×10 ¹¹	2×10 ¹¹
時20	1×10 ¹⁴	5×10 ¹¹	3×10 ¹¹
間50	6×10 ¹³	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹

この場合表面抵抗が1×10¹²Ω以下であれば実用上問題ない。

実施例 8



が50g、メタクリル酸メチル70g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65°Cで24時間加熱して得られる重合体溶液(キヤノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は800センチストークスであった。)(に実施

を100g、溶媒として水300g、陰電として過硫酸カリウム0.5gを用いて炭酸ガス中で60°Cで15時間加熱した。この溶液をアセトン中に投入して沈降させ、完全に乾いたホモポリマーを得た(重合体収率96%)。このホモポリマー5gを500mlのメタノールに溶解した溶液に実施例5と同様な成形物を浸漬し、第6表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第6表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第6表に示した。

第 6 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	130°C	100°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗0時間	5×10 ¹⁰ n	2×10 ¹⁰ n	2×10 ¹⁰ n	1×10 ¹⁰ n
水洗2	5×10 ¹³	6×10 ¹³	5×10 ¹⁴	7×10 ¹²
時5	2×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	3×10 ¹³	2×10 ¹⁴
間10	—	—	—	6×10 ¹³

特開 昭50-45055 (5)

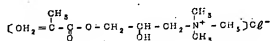
例5と同様な成形物を浸漬し第5表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第5表に示す時間だけ水洗を行なった後表面抵抗を測定した。結果は第5表に示した。

第 5 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	130°C	100°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗0時間	8×10 ¹⁰ n	9×10 ¹⁰ n	7×10 ¹⁰ n	8×10 ¹⁰ n
水洗2	2×10 ¹¹	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹	9×10 ¹⁰
時50	2×10 ¹³	4×10 ¹³	2×10 ¹²	1×10 ¹¹
間100	5×10 ¹³	6×10 ¹³	5×10 ¹²	1×10 ¹¹

この場合表面抵抗が1×10¹²Ω以下であれば実用上問題ない。

比較例 7



これよりホモポリマーを塗布すると耐水洗性が劣ることがわかる。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 弁理士 山口 和

5. 添付資料目録

(1) 明細書	1 通
(2) 要 約 状	1 通
(3) 願 望 願 本	1 通